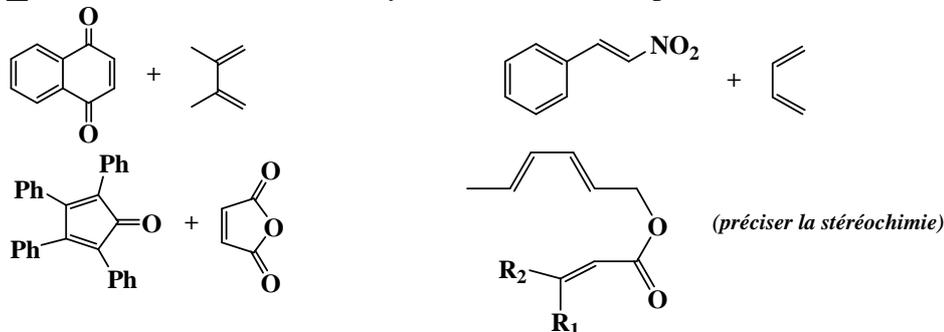


TD6 : Réaction de Diels Alder

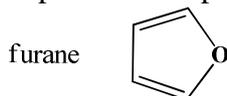
Pour s'entraîner :

I. Déterminer la formule des cycloadduits obtenus par réaction de Diels-Alder à partir de réactifs suivant :



II

a)- Le furane peut aisément réagir avec un « diénophile » (comme la molécule d'anhydride maléique par exemple) selon une réaction de Diels-Alder. Proposer une explication.



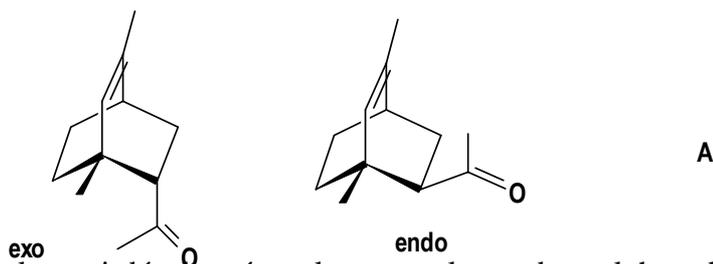
b)- Dans le solvant acétonitrile, à 40°C, la réaction entre le furane et l'anhydride maléique conduit essentiellement à deux produits stéréoisomères dits « endo » et « exo ». Le produit « endo » est majoritaire dans le cas d'un temps de réaction court (30 minutes) et le produit « exo » est majoritaire si le chauffage est prolongé (48 heures).

i) Dessiner en perspective les deux produits « endo » et « exo ».

ii) Quelle relation de stéréoisomérisation lie ces deux produits ? Ces deux produits sont-ils chiraux ?

iii) Que peut-on déduire des observations expérimentales ?

III. La réaction de Diels-Alder entre un cyclohexadiène disubstitué et la but-2-én-one fournit le composé A ($C_{12}H_{18}O$) de stéréochimie endo :



Préciser la formule semi-développée et la nomenclature du cyclohexadiène de départ.

Quel est le mécanisme de la réaction ? Préciser, sans la justifier, l'approche des deux réactifs conduisant au composé endo A.

Quels produits secondaires obtient-on en effectuant la réaction ?

Exercice 1 : Analyse d'un protocole expérimental :

- 1- Dans un ballon monocol de 100 mL , introduire 6 mL de 2,3-diméthylbut-1,3-diène fraîchement distillé puis 4,9 g d'anhydride maléique en poudre. Adapter rapidement un réfrigérant ascendant sur le ballon et laisser alors évoluer le mélange réactionnel précédent pendant dix minutes sous agitation magnétique . La réaction est fortement exothermique .
- 2- Laisser le milieu réactionnel revenir température ambiante puis le placer dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que sa température atteigne 5°C.
- 3- Filtrer le solide blanc apparu sous vide sur Büchner .
- 4- Laver le produit solide avec de l'eau jusqu'à pH = 5.

On isole ainsi une masse $m = 8,71$ g d'un produit solide blanc P .

Données : l'acide maléique est un diacide dont les pK_a sont 1,8 et 6,7 .

Pour le diène les indications commerciales sont les suivantes :

C_6H_{10} M = 82,15 $gmol^{-1}$

Pureté > 97 % (GC)

Température d'ébullition sous pression atmosphérique : **68 –70 °C**

Densité $d = 0,727$

800408 Anhydride maléique pour la synthèse

<ul style="list-style-type: none"> ■ CAS-n° [108-31-6] ■ $C_4H_2O_3$ ■ M = 98.06 $gmol^{-1}$ ■ Point. éb. 200°C ■ Press. de vap./40°C 1,3 hPa ■ Décomposition dans l'eau ■ Lim. d'explosion 1,4 – 7,1 vol.% ■ Température d'inflammation 475°C ■ WGK 1 ■ sensibilisant, nocif, irritant ■ R: 22-36/37/38-42 ■ S: 22-28.1-39 ■ N° CE: 607-036-00 ■ Elimination: 4 ■ N° EINECS: 2035716 ■ Classe de tox. (CH): 3 ■ GGV/EGVS: 8/31 c ■ RID: 8/31 c 	<ul style="list-style-type: none"> ■ ADR: 8/31 c ■ IMDG-Code: 8/III UN 2215 ■ IATA/ICAO: 8 UN 2215 PAX 822 CAO 823 ■ Cat. d'emballage: E ■ LGK: 8 ■ N° Sd: 2917 14 00 Diérophile/1,2/ et énoophile/3/ très réactif. Mise en oeuvre dans la réaction de Diels-Alder avec le diène de Danishefsky/4/ et pour la cycloaddition sur les isocyclopentadiènes isomères/5/. 1. Synthetica Merck I. 283. 2. M. C. Kloetzel: Org.React. 4, 1 (1948), 4207 (1974). 4. P.F. Schuda, et al.: J. Am.Chem.Soc. 96, 4087 (1974). 5. P.D. Bartlett, et al.: J.Org.Chem. 50, 21, 4087 (1985). 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Sax MAM000 ■ Merck Index 11, 5586 ■ Flaser 5,422 ■ Kühn-Birett M 2 ■ Merck FT-IR 366 ■ Beilstein 17, 432, 1 233, II 445, III/IV 5897, V 1155 	<ul style="list-style-type: none"> ■ BRN 106909
--	--	---	--

Spécification:
Teneur (méthode à la morpholine) > 99 %
Point de fusion 51-53°C

Art. / Désignation	Emballage	Quantité	Prix FF
8.00408.0100	Plastique	100 g	100,00
8.00408.0500	Plastique	500 g	107,00
8.00408.0506	Plastique	6x 500 g	96,00/500 g
8.00408.1000	Plastique	1 kg	120,00
8.00408.1008	Plastique	5x 1 kg	388,00/1 kg
8.00408.5000	Plastique	5 kg	451,00
8.00408.9050	Carton	25 kg	sur demande



1. Donner la formule topologique de P et calculer le rendement de sa formation.
2. Quel est le rôle des lavages à l'étape 4 ?
3. Le produit P présente-t-il des stéréoisomères ? Sont-ils obtenus lors de l'expérience décrite ci-dessus ?
Même question pour le produit issu du (E,E) 1,4-diméthylbut-1,3-diène et anhydride maléique en utilisant les mêmes conditions .
4. Si on avait utilisé du but-1,3-diène à la place 1,3-diméthylbut-1,3-diène , la réaction aurait-elle été plus ou moins facile ; justifier.

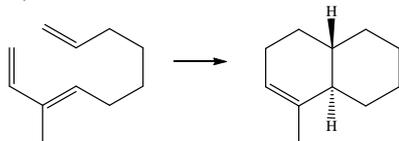
Exercice 2 :

1) Préciser la structure des cycloadduits ENDO et EXO obtenus par réaction de Diels Alder entre le cyclopentadiène et la buténone .

Commenter les résultats suivants

Solvant	Vitesse relative	Rapport ENDO / EXO
isooctane	1	80/20
Isooctane+eau	700	96/4

2) Commenter les transformations suivantes :



Exercice 3 :

Le composé **A** peut notamment s'avérer particulièrement intéressant en synthèse stéréosélective dans le cas d'une réaction de Diels-Alder. Nous proposons ici d'étudier la réaction entre **A** et deux diènes : le penta-1,3-diène et le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Dans les deux cas, on obtient majoritairement un composé que l'on notera **B** (Figure 2) pour le penta-1,3-diène et **C** pour le 1-méthoxybuta-1,3-diène. Les réponses aux questions suivantes (2.1.8 à 2.1.11) s'effectuent à l'aide de l'annexe 2 (page 10).

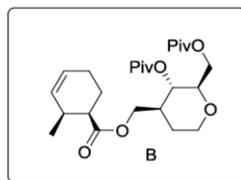
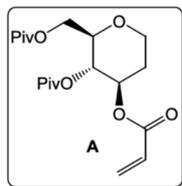
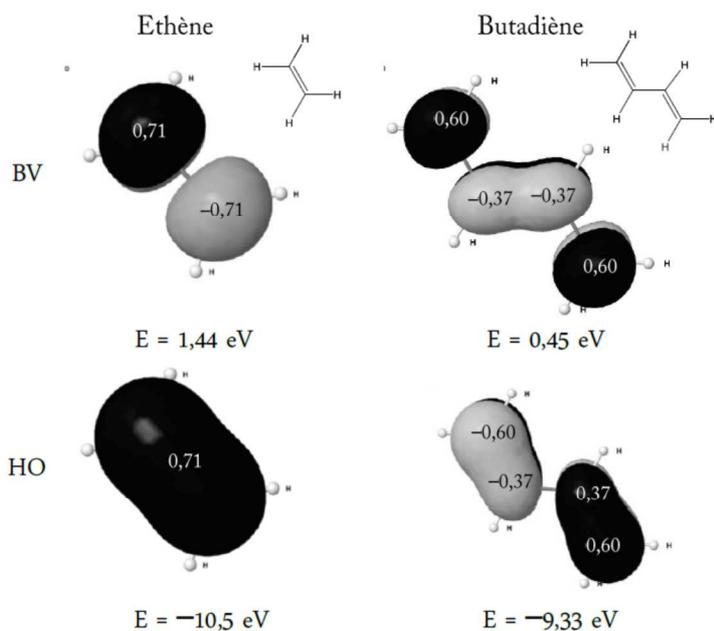


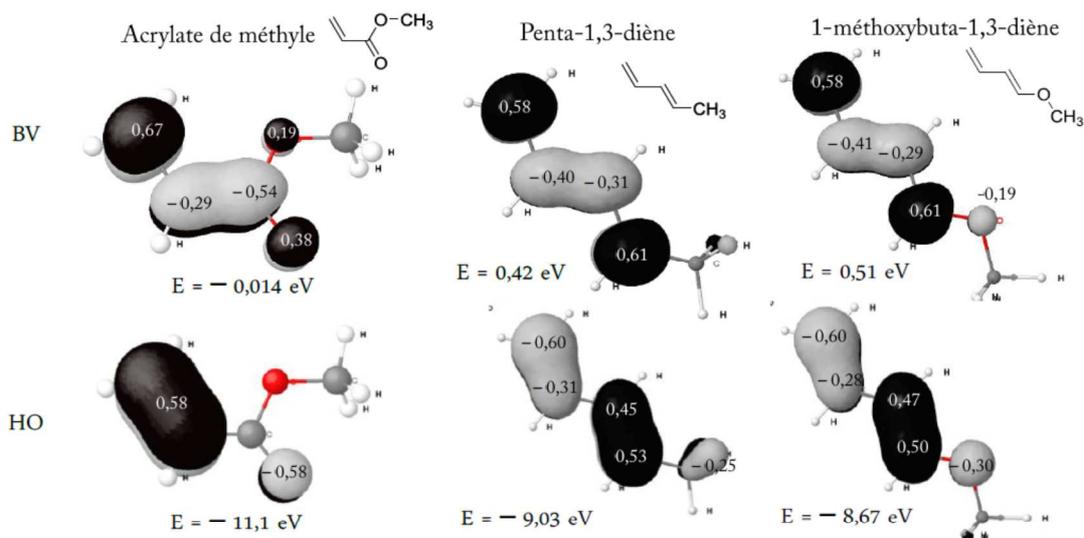
Figure 2 : Produit issu de la réaction entre le composé **A** et le penta-1,3-diène.

- 2.1.8 Proposer une explication aux différences d'énergie observées entre les orbitales frontières de l'acrylate de méthyle (prop-2-énoate de méthyle) et celles de l'éthène. Faire de même pour celles du penta-1,3-diène et du 1-méthoxybuta-1,3-diène en comparaison de celles du butadiène.
- 2.1.9 Montrer, en s'appuyant sur les caractéristiques régiochimiques et stéréochimiques de la réaction de Diels-Alder, que la réaction entre **A** et le penta-1,3-diène conduit à deux composés **B** et **B'** issus d'une même approche. Proposer une structure en représentation de Cram du composé **B'** minoritairement obtenu en précisant sa relation stéréochimique avec **B**. Les orbitales frontières du composé **A** sont assimilées à celles de l'acrylate de méthyle (cf. annexe 2, page 10).
- 2.1.10 Expliquer en représentant la conformation la plus stable de la molécule **A** et en invoquant des considérations stériques que l'on obtient majoritairement le composé **B** plutôt que **B'**.
- 2.1.11 Dédire des questions précédentes une structure pour le composé **C**. Indiquer si la formation de ce composé est plus ou moins favorable que celle du composé **B**. Justifier la réponse en invoquant une règle connue.

Annexe 2



Orbitales frontières du système π des molécules d'éthène et de butadiène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour le butadiène sont dans leur forme *s-trans* (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes *s-cis* (cisoïdes) sont identiques.



Orbitales frontières du système π des molécules d'acrylate de méthyle, de penta-1,3-diène et de 1-méthoxybuta-1,3-diène (données issues du logiciel Orbimol). Les coefficients des orbitales moléculaires proviennent d'un calcul théorique. Les OM représentées pour les diènes le sont dans leur forme *s-trans* (transsoïde). On considère que les valeurs des énergies et des coefficients des OM des formes *s-cis* (cisoïdes) sont identiques.